

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 26/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/10593 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. April 1996 (11.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03688		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 19. September 1995 (19.09.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 34 986.6 30. September 1994 (30.09.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KROKER, Jörg [DE/DE]; Hintersgasse 29, D-67433 Neustadt (DE). SCHNEIDER, Reinhard [DE/DE]; Raiffeisenstrasse 22, D-67136 Fußgönheim (DE). SCHUPP, Eberhard [DE/DE]; Theodor-Storm-Strasse 29, D-67269 Grünstadt (DE). KERBER, Michael [DE/DE]; Schafäckerweg 2, D-69469 Weinheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY(N-VINYL- ϵ -CAPROLACTAM) AND THEIR USE(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN VON POLY(N-VINYL- ϵ -CAPROLACTAM) UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

A process is disclosed for preparing aqueous solutions of poly(N-vinyl- ϵ -caprolactam) by polymerising poly(N-vinyl- ϵ -caprolactam) in an aqueous medium in the presence of polymerisation initiators and 0.1 to 20 % by weight, in relation to the monomers used, of a water-soluble, polymer protective colloid. The thus obtained aqueous polymer solutions are useful as textile printing glues, raw materials for glues, lubricant additives, vehicles for cosmetic compositions, additives for washing products and as opacifiers in automatic shading systems.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung wässriger Lösungen von Poly(N-vinyl- ϵ -caprolactam) durch Polymerisieren von N-Vinyl- ϵ -caprolactam in wässrigem Medium in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, eines wasserlöslichen, polymeren Schutzkolloids und Verwendung der so erhältlichen wässrigen Polymerlösungen als Textildruckkleber, als Klebstoff, als Schmiermitteladditiv, als Hilfsmittel in kosmetischen Zubereitungen, als Waschmitteladditiv und als Opazifizierer in automatischen Abschattungssystemen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Poly(N-vinyl-ε-caprolactam) und ihre Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Poly(N-vinyl-ε-caprolactam) durch Polymerisieren von N-Vinyl-ε-caprolactam in wäßrigem Medium in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren.

N-Vinyl-ε-caprolactam kann beispielsweise in einem organischen Lösemittel oder auch in Wasser in Gegenwart von radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren polymerisiert werden. Die Polymerisation von N-Vinylcaprolactam in Substanz kommt in der Technik praktisch nicht in Betracht, weil die Polymerisationsreaktion nur schlecht kontrollierbar ist und weil die Viskosität der Reaktionsmasse mit fortschreitender Polymerisation rasch ansteigt, so daß eine gute Durchmischung nicht mehr gewährleistet ist. Die Polymerisation von N-Vinylcaprolactam in einem organischen Lösemittel ist zwar technisch möglich, jedoch müssen die organischen Lösemittel für die weitere Verarbeitung des Polymeren abgetrennt werden. Aus anwendungstechnischer Sicht sind wäßrige Lösungen von Poly(N-vinyl-ε-caprolactam) von besonderem Interesse. Die Polymerisation von N-Vinyl-ε-caprolactam in Wasser gestaltet sich jedoch wegen des thermoreversiblen Lösungsverhaltens des Monomeren als kompliziert. Vinylcaprolactam hat einen Schmelzpunkt von 34°C und ist in kaltem Wasser praktisch unlöslich, während das Polymere in kaltem Wasser gut löslich, jedoch oberhalb der unteren kritischen Lösungstemperatur von ca. 35°C darin unlöslich ist. Ein naheliegender Kompromiß für die Polymerisation wäre die Durchführung der Reaktion bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von N-Vinylcaprolactam nach Art einer Öl-in-Wasser-Emulsionspolymerisation. Um daraus wäßrige Polyvinylcaprolactamlösungen herzustellen, muß man - insbesondere bei angestrebten Polymergehaltenen in der wäßrigen Lösung von mehr als 10 Gew.-% - das bei der Öl-in-Wasser-Emulsionspolymerisation erhaltene Reaktionsgemisch zusammen mit Wasser mehrere Stunden bis Tage röhren, bis aus der zähen bis glasartigen von Wasser umgebenen Polymermasse eine homogene gelkörperfreie Lösung erhalten wird.

Aus Makromol. Chem., Band 191, 169-184 (1990) ist ein Mikroemulsionsverfahren zur Polymerisation von N-Vinyl-ε-caprolactam in Wasser in Gegenwart von ca. 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Monomere, eines Sulfobernsteinsäuredialkylesters als Emulgator

bekannt. Der Nachteil solcher Mikroemulsionen ist in dem hohen Emulgatorgehalt zu sehen.

Poly(N-vinyl-ε-caprolactam) wird beispielsweise als Polymeradditiv 5 in Schmierstoffzusammensetzungen, als Schutzkolloid und als Binder für Non-Wovens eingesetzt, vgl. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band A 21, Seite 754 (1992). Aus der DE-B-1 240 812 und der DE-A-2 039 079 ist die Verwendung von Poly(N-vinylcaprolactam) und von Mischungen aus Polyvinylcapro- 10 lactam und wenigstens einem Alkalimetall- oder Ammoniumsalz eines Copolymerisates aus mindestens einem Acrylsäureester, einer α,β-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und Methylmethacrylat als Klebemittel für Textilgut beim Filmdruck bekannt. Gemäß der Lehre der US-A-5 126 124 wird Polyvinylcaprolactam in 15 Haarsprays verwendet. Die Tatsache, daß Polyvinylcaprolactam ein in Wasser thermoreversibles Lösungsverhalten mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur von etwa 35°C aufweist, macht den Einsatz dieses Polymers als Opazifizierer in automatischen Abschattungssystemen interessant, vgl. DE-A-1 285 124.

20

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen von Polyvinylcaprolactam zur Verfügung zu stellen, wobei man relativ rasch homogene wäßrige Polymerlösungen erhält.

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Poly(N-vinyl-ε-caprolactam) durch Polymerisieren von N-Vinyl-ε-caprolactam in wäßrigem Medium in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, wenn man die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, eines wasserlöslichen, polymeren Schutzkolloids durchführt.

Bei der erfindungsgemäßen Polymerisation entstehen zunächst Suspensionen von feinverteilten Polymeren in dem wäßrigen Medium. 35 Solche Suspensionen haben gegenüber wäßrigen Lösungen von Polyvinylcaprolactam bei gleichem Polymergehalt eine wesentlich geringere Viskosität. Sie sind leicht technisch handhabbar, d.h. sie können gut durchmischt und leicht mit Wasser zu gebrauchsfer- 40 tigen Lösungen verdünnt werden, die beispielsweise Konzentrationen von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% haben. Vorzugsweise stellt man die gebrauchsfertigen wäßrigen Lösungen in der Weise her, daß man die zum Verdünnen erforderliche Menge an Wasser unter Rühren zu einer Polyvinylcaprolactamlösung oder 45 Suspension gibt, deren Temperatur oberhalb der unteren kritischen Lösungstemperatur der Polymeren liegt. Unabhängig davon kann man die gebrauchsfertigen Lösungen auch direkt durch Polymerisieren

von Monomerlösungen herstellen, deren Konzentration der der Polymerlösungen entspricht.

N-Vinyl- ϵ -caprolactam ist beispielsweise durch Vinylierung von 5 Caprolactam erhältlich.

Als Schutzkolloid für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich beispielsweise wasserlösliche synthetische Polymere. Beispiele für solche Polymere sind Polyvinylalkohol, teilverseiftes Poly-10 vinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polymethacrylamid, Carboxylatgruppen enthaltende Polymerisate, Polyalkylvinyl-ether und Mischungen der genannten Polymeren. Carboxylatgruppen enthaltende Polymerisate sind beispielsweise die aus Ammonium- und Alkalimetallsalzen von monoethylenisch ungesättigten 15 C_3 - C_5 -Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Itakonsäure. Hierzu gehören auch Copolymerisate der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren untereinander als auch Copolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit anderen, damit copolymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäure-20 estern, Methacrylsäureestern, Maleinsäureestern, wobei sich die Ester von Alkoholen mit C_1 - C_{18} -Kohlenstoffatomen ableiten, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäureisobutylester, Acrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecyl-25 acrylat und Stearylacrylat, Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Ethylester und Methacrylsäurebutylester. Weitere geeignete Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Acrylnitril, Methacrylnitril und Hydroxyacrylester von monoethylenisch ungesättigten 30 Carbonsäuren, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxymethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat und Hydroxymethacrylat. Die Copolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können mit 2 oder auch mehreren der genannten copolymerisierbaren Monomeren modifiziert 35 werden. Die Carboxylatgruppen enthaltenen Polymerisate haben beispielsweise einen Carboxylatgruppenanteil von 5 bis 100 mol-%.

Besonders bevorzugt verwendet man als synthetische polymere Schutzkolloide Polyvinylalkohol und/oder teilverseiftes Poly-40 vinylacetat mit einem Verseifungsgrad von 50 bis 99,9 mol-%.

Als synthetische polymere Schutzkolloide können außerdem Polymerisate von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren, z.B. Ammonium- oder Alkalimetallsalze von Homo- oder Copolymerisaten 45 von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Acrylamidopropan-sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, sowie Polymerisate von Phosphonsäuregruppen enthal-

tenden Monomeren eingesetzt werden, z.B. Ammonium- und Alkali-metallsalze von Homo- oder Copolymerisaten von 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure.

5

Die polymeren Schutzkolloide, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, werden dann als wasserlöslich bezeichnet, wenn sie in jedem Verhältnis in Wasser mischbar sind oder sich zu mindestens 0,1 Gew.-% in Wasser bei 20°C lösen und aus diesen wäßrigen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser gleicher Temperatur nicht ausfallen. Das Molekulargewicht der wasserlöslichen, synthetischen polymeren Schutzkolloide beträgt beispielsweise 10 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 25 000 bis 1 500 000. Die Viskosität der wäßrigen Lösungen der Schutzkolloide beträgt bei einer Konzentration der wäßrigen Lösung von 4 bis 10 Gew.-% und einer Temperatur von 20°C, beispielsweise 1 bis 10 000 mPas.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich außerdem wasserlösliche natürliche Polymere. Stoffe dieser Art sind beispielsweise Gelatine, Pektine, Alginat, Casein, Stärke, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose oder Mischungen solcher Produkte. Stärke kann durch Erhitzen in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in wäßrige Lösungen überführt werden. Die Stärke kann jedoch auch abgebaut werden, z.B. einem oxidativen, hydrolytischen oder enzymatischen Abbau unterworfen werden. In einigen Fällen kann es von Vorteil sein, Mischungen aus einem synthetischen und aus einem natürlichen Schutzkolloid einzusetzen, z.B. eine Mischung aus Polyvinylalkohol und Casein. Weitere geeignete natürliche Polymere sind sogenannte Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose und Carboxymethylmethylecellulose.

Die Mengen an wasserlöslichen, polymeren Schutzkolloiden, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, betragen 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das bei der Polymerisation eingesetzte N-Vinyl-ε-caprolactam.

Die Polymerisation des Vinylcaprolactams erfolgt in wäßrigem Medium, wobei die Monomerkonzentration bis etwa 90 Gew.-% betragen kann und vorzugsweise in dem Bereich von 10 bis 60 Gew.-% liegt. Die Polymerisation wird vorzugsweise in reinem Wasser durchgeführt, kann jedoch auch in einem wäßrigem Medium vorgenommen werden, das bis zu 50 Gew.-% eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels enthält. Bei diesen Lösemitteln handelt es sich vorzugsweise um wasserlösliche, die Polymerisation regelnde Lösemittel, beispielsweise Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Ethylenglykol oder Glykoll-

ether wie Diethylenglykol oder Diethylenglykoldimethylether. Falls man ein regelndes wasserlösliches Lösemittel mitverwendet, beträgt die angewendete Menge beispielsweise 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Monomere.

5

Bei der Polymerisation können gegebenenfalls außer einem regelnd wirkenden organischen Lösemittel übliche Polymerisationsregler mitverwendet werden, z.B. regelnd wirkende Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten wie Mercaptane, z.B.

10 Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Dodecyl-mercaptan, Thioglycol, Mercaptoessigsäure und Mercaptopropionsäure. Außerdem eignen sich Allylverbindungen wie Allylalkohol und Butenole sowie Aldehyde wie Formaldehyd oder Acetaldehyd. Falls gewünscht, kann die Polymerisation auch in Gegenwart mehrerer Regler vorgenommen werden. Sofern man bei der Polymerisation einen Regler einsetzt, betragen die Einsatzmengen beispielsweise 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf N-Vinylcaprolactam.

20 Als radikalbildende Initiatoren sind vorzugssweise alle diejenigen Verbindungen geeignet, die bei der gewählten Polymerisationstemperatur eine Halbwertzeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Man kann auch die Polymerisation zunächst bei niedrigerer Temperatur starten, um sie bei höherer Temperatur zu Ende zu führen. Es kann dann zweckmäßig sein, mit mindestens zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, derart, daß mit einem bei niedriger Temperatur zerfallenden Initiator die Polymerisation gestartet wird, um sie dann mit einem bei höherer Temperatur zerfallenden Initiator zu Ende zu führen.

25 30 Bevorzugt werden in Wasser oder niedrigen Alkoholen wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, lösliche Initiatoren verwendet, beispielsweise 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropionsäurenitril), 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure),

35 40 Dimethyl-2,2'-Azobis(2-methylpropionat), 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethyleneisobutyramidin), (1-Phenylethyl)azodiphenylmethan, 1-[(1-Cyano-1-methyl-ethyl)azo]formamid, 2,2'-Azobis(N,N'-dimethyleneisobutyramidin)dihydrochlorid oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydro-

45 chlorid, sowie Acetylcylohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxydicarbonat, Diisopropylperoxydicarbonat, t-Amylperneodecanoat, t-Butylperneodecanoat, Bis(4-chlorbenzoyl)peroxid, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, t-Butylperpivalat, Bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxid, Di-octanoylperoxid, Diisononanoylperoxid,

50 Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(2-methylbenzoyl)peroxid, Succinylperoxid, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Di-2-ethylhexylperoxidcarbonat, Dicyclohexylperoxidcarbonat, t-Butyl-

per-2-ethylhexanoat, t-Butylperisobutyrat und t-Butylpermaleinat. Die Auswahl des oder der am besten geeigneten Initiatoren ergibt sich letztendlich aus der Temperatur, bei der die Polymerisationsreaktion ausgeführt werden soll.

5

Weniger bevorzugt, aber auch einsetzbar sind Redoxinitiatorsysteme, bestehend z.B. aus Peroxidgruppen aufweisenden Initiatoren, die durch den Zusatz von Reduktionsmitteln wie Übergangsmetallsalzen, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehyd-

10 sulfoxylat und/oder Hydrazin oder organischen Verbindungen wie Benzoin, Dimethylanilin und Ascorbinsäure gespalten werden. Derartige Redoxinitiatorsysteme ermöglichen die Polymerisation bei Temperaturen, die deutlich unter der Zerfallstemperatur der Peroxidgruppen aufweisenden Initiatoren liegen.

15

Bezogen auf N-Vinyl- ϵ -caprolactam setzt man beispielsweise 500 bis 50000, vorzugsweise 1000 bis 20000 ppm eines Initiators oder einer Mischung mehrerer Initiatoren ein.

20 Die Polymerisation von Vinylcaprolactam kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bevorzugt ist die diskontinuierliche Polymerisation in Rührbehältern, die mit wirksamen Mischorganen wie Blatt-, Anker-, Impeller- oder Propellerrührern ausgestattet sind oder in anderen geeigneten Aggregaten wie Knetern. Die Poly-

25 merisation wird üblicherweise in einer Inertgasatmosphäre, z.B. Stickstoff, durchgeführt. Die Temperaturen bei der Polymerisation betragen etwa 40 bis 150, vorzugsweise 60 bis 100°C, wobei man bei Temperaturen, die oberhalb des Siedepunkts des Reaktionsgemisches liegen, die Reaktion in druckdicht verschlossenen Apparaturen

30 unter erhöhtem Druck durchführt.

Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wässrige Lösungen von Poly(N-vinyl- ϵ -caprolactam), die während der Polymerisation oder nach Abschluß der Polymerisation ohne Schwierigkeit mit Wasser zu homogenen wässrigen Lösungen einer gewünschten Konzentration verdünnt werden können. Die Wasserzugabe kann dabei kontinuierlich, absatzweise oder auf einmal erfolgen. Während man gemäß dem Stand der Technik bei der Herstellung wässriger Lösungen von Polyvinylcaprolactam selbst feinteiliges Polyvinylcaprolactam 35 lange in Wasser rühren muß, erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wässrige Polymerlösungen, die durch Zugabe von Wasser rasch auf die gewünschte niedrigere Polymerkonzentration verdünnt werden können.

45 Durch geeignete Kombination von Monomerkonzentration, Polymerisationstemperatur, Schutzkolloid, Initiator und Regler sowie der Konzentrationen der Einsatzstoffe erhält man Poly(N-vinyl- ϵ -capro-

lactam) mit K-Werten von 10 bis 300, vorzugsweise 15 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher an 1 gew.-%igen wäßrigen Lösungen bei 25°C). Aus den bei der Polymerisation erhältlichen wäßrigen Lösungen können nach dem Abkühlen auf Temperaturen unterhalb der unteren kritischen Lösungstemperatur für Polyvinylcaprolactam durch Zugabe von Wasser rasch homogene gallert- und gelkörperfreie wäßrige Lösungen hergestellt werden.

Die wäßrigen Lösungen von Poly(N-vinyl-ε-caprolactam) werden beispielsweise als Textildruckkleber, als Klebstoff, als Schmiermitteladditiv, als Hilfsmittel in kosmetischen Zubereitungen, als Waschmitteladditiv und als Opazifizierer in automatischen Abschattungssystemen verwendet. Kosmetische Zubereitungen umfassen beispielsweise Haarlack und Haarspray sowie hautkosmetische Zubereitungen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen wäßrigen Lösungen von Polyvinylcaprolactam können außerdem als Hilfsmittel im Bereich der Förderung, der Gewinnung und dem Transport von Erdöl und Erdgas, als Klärungsmittel der Getränkeindustrie, als Waschmitteladditiv als Hilfsmittel in der Agrochemie, z.B. als Strukturverbesserer für Ackerböden und zum Beschichten von Saatgut, zur Herstellung von Wirkstoffzubereitungen in pharmazeutischen oder Düngemittelformulierungen eingesetzt werden, die den Wirkstoff langsam abgeben, zur Reinigung von Abwässern sowie als Hilfsmittel in der Fotoindustrie.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, die Teile sind Gewichtsteile. Die K-Werte der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, S. 58-63 und 71-74 (1932) in 1 %iger wäßriger Lösung bei 25°C ermittelt.

Beispiele

In einer zylindrischen Rührapparatur, die mit einem Ankerrührer und Rückflußkühler ausgestattet war, wurden unter Stickstoffatmosphäre die in Tabelle 1 genannten Einsatzstoffe in den angegebenen Mengen vorgelegt und unter Röhren auf 70 bzw. 75°C erwärmt. Nachdem die daraufhin einsetzende exotherme Reaktion beendet war, wurde die Masse für 0,25 bis 2 h bei einer Temperatur des Heizbads von 90°C nachgerührt.

Im Fall der Vergleichsbeispiele lagen hochzähe bis glasartige Polymermassen vor, die von Wasser umgeben waren und die vom Ankerrührer nicht mehr durchmischt werden konnten. Bei den Beispielen erhielt man gut bewegliche, gut durchmischbare homogene Polymer-in-Wasser-Suspensionen.

Nach dem Entfernen des Heizbades erfolgt dann entweder innerhalb von 3 h die kontinuierliche Zugabe von kaltem Wasser zum Einstellen der gewünschten Polymerkonzentration oder lediglich ein Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur innerhalb von 5 1 h. Bei den erfindungsgemäßen Beispielen war kein weiteres Nachröhren notwendig. Die Lösungen waren homogen und frei von jeglichen Gallert- und Gelkörpern. Die nach den Vergleichsbeispielen hergestellten Polymeren konnten nicht ohne weiteres mit Wasser verdünnt werden, sondern mußten längere Zeit gerührt werden, vgl. 10 die in der Tabelle angegebenen Nachrührzeiten. Erst dann lagen bei den Vergleichsbeispielen homogene Lösungen vor. Bei den Vergleichsbeispielen 3 und 4, bei denen Sulfobernsteinsäure-bis(2-ethylhexylester)Natriumsalz als Emulgator eingesetzt wurde, war ein erheblicher Teil an ungelöstem Polymer am Rührorgan ver- 15 blieben.

Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 6 wurden jeweils in einem Laborkneter durchgeführt.

20

25

30

35

40

45

Tabelle

	Bsp. Vgl. Bsp.	N-Vinyl-ε-Caprolactam Teile	Wasser Teile	Schutzkolloid Teile a)	Initiator ^{b)}	Monomer-konz. ^{c)}
5	1 -	300	259	7,5 A	Y	46 %
	- 1	300	252	-	Y	46 %
10	2 -	300	620	7,5 A	Y	29 %
	- 2	300	610	- Q	Y	30 %
15	- 3	300	660	15 Q	Y	28 %
	- 4	300	694	60 Q	Y	27 %
20	3 -	300	685	15 A ²¹⁾	Z ²¹⁾	29 %
	- 5	300	655	-	Z ²¹⁾	30 %
25	4 -	300	130	30 A ²¹⁾	Y ²¹⁾	67 %
	- 6	300	130	-	Y ²¹⁾	67 %
	5 -	300	650	15 B	Y	28 %
	6 -	300	650	15 C	Y	28 %
	7 -	300	650	15 D ²¹⁾	Y	28 %
	8 -	300	650	15 D ²¹⁾	Y	28 %
	9 -	300	650	15 E	Y	28 %
	10 -	300	650	15 F	Y	28 %
	11 -	300	650	15 G	Y	28 %
	12 -	300	650	15 H	Y	28 %

30

35

40

45

	Bsp. Vgl. Bsp.	Wasser- zugabe ^{d)} Teile	Nach- rühr- zeit	Aussehen des Prod. bei 23°C	Fest- stoff- gehalte ^{e)} [%]	Visko- si- tät ^{f)}	K-Wert ^{g)}
5	1 -	350	-	homogen	30,4	21 s	71,3
	- 1	350	>24h	inhomog.	29,4	18,5 s	67,2
10	2 -	-	-	homogen	31,4	21 s	73,7
	- 2	-	>24h	inhomog.	18,5	17 s	67,9
15	- 3	-	12h	inhomog.	29,1	14,1 s	schäumt
	- 4	-	-	homogen	30,7	11,5 s	44,0
20	3 -	-	-	homogen	31,1	17,5 s	68,2
	- 5	-	>24h	inhomog.	29,1	14,5 s	schäumt
25	4 -	620	-	homogen	32,5	17,5 s	73,0
	- 6	550	>5h	inhomog.	31,1	25 s	78,5
30	5 -	-	-	homogen	30,1	18 s	70,6
	6 -	-	-	homogen	31,4	26 s	schäumt
35	7 -	-	-	homogen	29,8	18 s	74,3
	8 -	-	-	homogen	30,4	20 s	74,1
40	9 -	-	-	homogen	30,2	26,5 s	84,0
	10 -	-	-	homogen	30,4	18,5 s	72,7
45	11 -	-	-	homogen	30,0	18 s	69,1
	12 -	-	-	homogen	29,9	17 s	67,4

a) A = teilverseiftes Polyvinylacetat, Verseifungsgrad 88 mol-%; Viskosität (4%ige ws. Lösung, 25°C) 26 mPa·s

B = Poly(N-vinylpyrrolidon), K-Wert 90 (1 % in Wasser)

30 C = Poly(natriumacrylat), K-Wert 110 (Säureform, 1 % in Wasser)

D = Polyether, vgl. 1 und m

E = Polyethylenimin, Molmasse 1,2 Mio.

F = Hydroxyethylcellulose, Substitutionsgrad 2,5

35 G = Hydroxypropyl-Kartoffelstärkeether

H = Gelatine

Q = Sulfobernsteinsäure-bis(2-ethylhexylester)Natriumsalz

b) Y = 0,5 Teile 2,2'-Azobis(2-methylpropionsäurenitril) in 100 Teilen Methanol

40 Z = 0,85 Teile 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 50 Teilen Wasser; Lsg. wurde mit NaOH neutralisiert

11

- c) in der Flotte
- d) kontinuierlich während 3 h
- e) von Ungelöstem abgetrennte Lösung
- f) Auslaufviskosität Ford-Becher Düse Ø 4 mm einer 5,9 %igen
5 Lösung bei 23°C
- g) 1 % in Wasser
- h) teilverseiftes Polyvinylacetat, Verseifungsgrad 88 mol-%,
Viskosität (4 %ige Ws. Lösung, 25°C), 18 mPa·s
- i) 0,5 Teile 2,2'-Azobis(2-methylpropionsäurenitril) in 20 Tei-
10 len Methanol
- l) Polyethylenglykol, M = ca. 35000
- m) Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Polyethylenglykol Block-
copolymer, M = ca. 14000, HLB = 16
- n) Zusatz von 0,3 Teilen Mercaptoethanol als Regler

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Poly(N-vinyl- ϵ -caprolactam) durch Polymerisieren von N-Vinyl- ϵ -caprolactam in wäßrigem Medium in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, eines wasserlöslichen, polymeren Schutzkolloids durchführt.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schutzkolloid ein wasserlösliches synthetisches Polymer einsetzt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche synthetische Polymere Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polymethacrylamid, Carboxylatgruppen enthaltende Polymerisate, Polyalkylvinylether und Mischungen der genannten Polymeren einsetzt.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche synthetische Polymere Polyvinylalkohol und/oder teilverseiftes Polyvinylacetat mit einem Verseifungsgrad von 50 bis 99,9 mol-% verwendet.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche natürliche Polymere einsetzt.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche natürliche Polymere Gelatine, Pektine, Alginate, Casein, Stärke, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose oder deren Mischungen einsetzt.
- 30 7. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 erhältlichen wäßrigen Lösungen von Poly(N-vinyl- ϵ -caprolactam) als Textildruckkleber, als Klebrohstoff, als Schmiermitteladditiv, als Hilfsmittel in Zubereitungen, als Waschmitteladditiv und als Opazifizierer in automatischen Abschattungssystemen.
- 35 40 45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F26/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 526 800 (BASF AG) 10 February 1993 see page 4, line 25; claim 1 ---	1,5,6
X	KHIM. ATSETILENA, 1968 MOSCOW SU, pages 382-5, SIDEL'KOVSKAYA, IBRAMIGOV, ASKAROV 'synthesis of graft copolymers of cellulose and poly(n-vinyl lactams)' see page 382 - page 5 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1996

Date of mailing of the international search report

26.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentdaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0526800	10-02-93	DE-A-	4125752	04-02-93

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F26/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 526 800 (BASF AG) 10.Februar 1993 siehe Seite 4, Zeile 25; Anspruch 1 -----	1,5,6
X	KHIM. ATSETILENA, 1968 MOSCOW SU, Seiten 382-5, SIDEL'KOVSAYA, IBRAMIGOV, ASKAROV 'synthesis of graft copolymers of cellulose and poly(n-vinylactams)' siehe Seite 382 - Seite 5 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundener Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundener Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

19.Januar 1996

26.01.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0526800	10-02-93	DE-A-	4125752	04-02-93